Bibliographic Information

Photographic paper support. Kubota, Masa; Noda, Toru. (Mitsubishi Paper Mills, Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1991), 14 pp. CODEN: JKXXAF JP 03065948 A2 19910320 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 89-202412 19890803. CAN 116:13215 AN 1992:13215 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R)

Patent Family Information

Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
JP 03065948	A2	19910320	JP 1989-202412	19890803
JP 2777210	B2	19980716		

Priority Application		
JP 1989-202412		19890803

Abstract

In the title photog. paper support in which a paper base material is coated on both sides with a polyolefin, the side used for image formation is coated with a polyethylene resin layer contg. an org. surface treated TiO2 and a phosphor, the above resin compn. having a phys. property value n (see J. applied phys., 1959, 28, 624-27) obtained at 200° and with a shear velocity of 1000/s of ≤4.0. The above TiO2 surface treatment may be carried out with an alkanolamine and(or) a low mol. wt. polyhydric alc. and the phosphor may be a bis (2-benzoxazolyl)-1,4-naphthalene-type or a bis(2-benzoxyazolyl)-4,4'-stilbene-type material. The resin-coated support has a high whiteness degree, shows only a low incidence of striped coating irregularities, and is relatively free of pits.

⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　平3−65948

⑤1Int.Cl.⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬公開　平成3年(1991)3月20日
G 03 C 1/79		7102−2H	
B 32 B 27/10		6701−4F	
D 21 H 27/36			
		8723−4L　D 21 H 1/02　C	

審査請求　未請求　請求項の数 7　(全14頁)

⑤4発明の名称　写真用支持体

⑳特　願　平1−202412
㉒出　願　平1(1989)8月3日

⑦2発明者　久保田　雅　東京都葛飾区東金町1丁目4番1号　三菱製紙株式会社中央研究所内
⑦2発明者　野田　徹　東京都葛飾区東金町1丁目4番1号　三菱製紙株式会社中央研究所内
⑦1出願人　三菱製紙株式会社　東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

明細書

1. 発明の名称

写真用支持体

2. 特許請求の範囲

1) 紙を基質として、その両面をポリオレフィンで被覆した写真用支持体に於いて、画像が設けられる側にイ) 蛍光剤、ロ) 有機表面処理酸化チタンを含むポリエチレン樹脂層を有し、且つ、その樹脂組成物の下記記載の方法で求めた物性値nが、200℃、剪断速度1000/secの時4.0以下である写真用支持体。

物性値nの定義：直径(d)10mmのストックシリンダー部8と直径(D)1.5mmのキャピラリー部9及びそれ等を結ぶ連絡部が有り、連絡部が円錐状で角θが45°であるキャピラリーレオメーターを用い、これ等の部分を一定温度に保ち、ストックシリンダー8に樹脂組成物を充填する。降下梁1を一定速度で降下することにより、ロードセル2、プランジャー3、ストックシリンダー内壁に密着するスペーサー4を介し、樹脂組成物に圧力を加え、キャピラリー9より一定剪断速度で押し出し、その時に発生する抵抗力をロードセルで検出する。

この測定をキャピラリー長(L)10mm、20mm、30mmの三種のキャピラリーについて行い、得られた測定値をL/Dに対してプロットし、それ等を結ぶ最小二乗法で求めた直線とL/D軸との交点から原点までの間隔をL/D単位で示す値を物性値nとする。

2) 該有機表面処理酸化チタンの処理剤がアルカノールアミン、低分子量多価アルコールから選ばれる少くとも一種である請求項1記載の写真用支持体。

3) 該アルコールアミン表面処理量が酸化チタンの重量に対して0.1〜5.0重量%である請求項2記載の写真用支持体。

4) 該低分子量多価アルコール表面処理量が酸化チタンの重量に対して0.1〜1.5重量%である請求項2記載の写真用支持体。

5) 該有機表面処理酸化チタンの樹脂層中含有量が樹脂組成物重量に対して9〜25重量%である

請求項1、2、3又は4記載の写真用支持体。

6）蛍光剤がビス－（2－ベンゾオキサゾリル）－1，4－ナフタレン型、ビス－（2－ベンゾオキサゾリル）－4，4′－スチルベン型蛍光剤である請求項1、2、3、4又は5記載の写真用支持体。

7）蛍光剤の使用量が0.5～10mg/m²である請求項1、2、3、4、5又は6記載の写真用支持体。

3．発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は紙を基質として（以下基質たる紙を原紙と呼称する）その両面をポリオレフィン樹脂で被覆した写真用支持体に関するものであり、詳しくは画像を形成する側の樹脂面の白色度を向上した写真用支持体に関するものである。更に詳しくは、本発明は樹脂被覆紙型写真用支持体の画像を形成する側の樹脂層中に高濃度に含まれる酸化チタン、特にルチル型酸化チタンに起因する黄色味を帯びる傾向を蛍光剤の樹脂層中への添加によって顕著に減少させて白色度を向上した写真用支持体に関するものである。

かかる防水支持体の表側、画像が形成される側のポリオレフィン樹脂層中には画像鮮鋭度その他の主として写真性能上の要求から酸化チタン顔料を含んでいるが、樹脂層中への酸化チタンの添加に関連して、三種の大きな問題が生じた。

第一の問題として酸化チタン顔料がポリオレフィンの中で充分にうまく分散されないという問題がある。

酸化チタンの分散が完全でないため、印画紙とした場合、解像度が不十分であるという点については特公昭61－26650号記載のようにアルコールアミンで粒子表面を処理をした酸化チタンを用いる方法、特公昭58－43734号、特開昭58－14830号、同17433号、同58542号、同75151号記載の2乃至4価のアルコールで粒子表面を処理する方法が提案されている。

しかしながら提案された方法を用いると、樹脂被覆加工時、スリットダイから樹脂組成物をフィルム状に溶融押出する際、ダイリップの尖端に針状あるいはつらら状の附着物もしくは汚れ（以下単にダイリップ汚れと呼称する）が発生しやすく、しかも始末の悪いことにこのダイリップ汚れは、溶融押出時間の経過と共にどんどん大きく成長する傾向がある。

溶融押出塗工する際に、このダイリップ汚れが発生すると、そのまま製造された写真用支持体の表面に縦方向に筋が発生したり、塗工量の不均一による筋状のムラが発生したりし、また時には汚れがフィルムに附着して塗工され、異物が出現する。そのため、製造されたポリオレフィン樹脂被覆紙の面質は著しく損われ、優れた面質を要求する写真用支持体としては、まったく不適当で商品価値の無いものとなり、せっかくの酸化チタン分散改良の効果も無意味となってしまう。

第二の問題として酸化チタン顔料は黄色味を帯びるため、そのままでは写真画像の白地の部分の白色度が不十分なものとなる。

特に近年、広く使用されるカラー印画紙の場合には、色再現が忠実であること、色彩が鮮かであ

別の観点からは、本発明は画像を形成する側の樹脂層中に、高度に分散した酸化チタンを高濃度に含有する樹脂被覆紙型写真用支持体に関するものである。

又、別の観点からは、本発明は押し出し加工時に発生するダイリップ部の汚れを防止した樹脂組成物を被覆した、筋状の表面損傷のない樹脂被覆紙型写真用支持体に関するものである。

さらに別の観点からは、本発明は高速で樹脂被覆加工する際の微細なアバタ状の傷の発生を抑制する樹脂組成物を被覆した表面性の良好な樹脂被覆紙型写真用支持体に関するものである。

〔従来技術〕

最近、フィルム感光材料を除く写真用支持体としては、高いサイズ性を付与した原紙の両面をポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン樹脂で被覆した防水支持体が主流となっている。その理由は、樹脂被覆した防水支持体が感光材料、特に印画紙の現像処理の自動化、迅速化の要請に合致するためである。

ることが要求されるため、その支持体については、視覚的に着色のない冴えた白さが要求される。

また、酸化チタン顔料及び樹脂等に係る技術が進展する一方、カラー画像及び白黒画像の鮮鋭度向上の要請が強くなり、樹脂被覆紙型写真用支持体の画像を形成する側の樹脂層中の酸化チタン顔料濃度は益々増加する傾向にあり、視覚上の白色度を向上する技術は一層重要なものとなっている。

従来、樹脂被覆紙型写真用支持体の画像を形成する側の酸化チタンを含む樹脂層の白さを向上するいくつかの技術が知られている。

米国特許第3,501,298号には樹脂層中に酸化チタンに加え、青味無機顔料である群青、コバルトブルー、赤味無機顔料である酸化燐酸コバルト（Ferro Colors Corp製 Raspberry V-6260）、赤味有機顔料であるキナクリドンレッドを含有せしめること、又、Uvitex OB（CIBA GEIGY製商品名）で代表されるビス（アルキル置換ベンゾオキサゾリル）チオフェン構造の蛍光増白剤を含有せしめることが知られている。特開昭53-19021号には青味無機顔料である群青、赤味無機顔料であるダイイチピンクDP-1、ダイイチバイオレットDV-1（何れも第一化成工業製）と称する化粧群青を含有せしめることが開示されている。また、特公昭56-51336号にはビス（アルキル置換ベンゾオキサゾリル）ナフタレン構造の蛍光増白剤を樹脂層中に含有せしめることが開示されている。又、比較例としてビス（メチルベンゾオキサゾリル）スチルベンの使用が示されている。特開昭61-75341号には、樹脂中にキナクリドン系赤味有機顔料を含有せしめる技術について開示されている。

しかしながら、これらの技術には、それぞれ欠点がある。

即ち、樹脂被覆紙型写真用支持体の画像を形成する側の樹脂中に無機または有機の着色顔料を含有せしめて、高濃度に含まれる酸化チタン顔料に起因する黄色味を帯びる傾向を中和して視覚上の白色度を向上する技術については、所詮着色させて見た目に白くするのであるから、明度が低下し、冴えた白さが得られなくて問題である。

また、無機着色顔料の場合には、それらは一般に水分を多く含有する傾向にあり、樹脂組成物中に多く水分を持ち込むことになる。樹脂組成物中の含水量が多くなると溶融押出製工時に水蒸気の吹き出しによる樹脂膜の割れを生じやすくなるという問題が生じる。更に、群青及びコバルト系の無機着色顔料は、その化学的活性のため樹脂の耐熱性を悪化させ、押出製工機のダイリップの開口部に樹脂組成物の劣化物が付着堆積し、つらら状に成長する傾向を助長する。このつらら状の付着堆積物が発生すると樹脂膜上にスジ状の傷を発生させ、樹脂被覆紙型写真用支持体の商品価値を著しく損ねるという問題がある。ビス（アルキル置換ベンゾオキサゾリル）チオフェン等の蛍光増白剤を樹脂組成物中に添加して白色度を向上する技術については、該被覆紙を支持体とする写真材料を酸性硬膜定着液で処理すると、白色度が向上するどころか、却って黄色くなるという問題があった。

また、本発明者の検討の結果、蛍光剤、特にビス（ベンゾオキサゾリル）ナフタレン系蛍光剤あるいはビス（ベンゾオキサゾリル）スチルベン系蛍光剤と酸化チタン、特に無機処理酸化チタン顔料とを含むポリオレフィン樹脂組成物をスリットダイからフィルム状に基体上に溶融押出製工する際に、ダイリップ汚れの発生が助長され、更に樹脂組成物が無機または有機の着色顔料または着色染料、特に青色系の着色顔料または着色染料を含む場合には、ダイリップ汚れの発生が更に助長されるという問題がある事が判明した。

第三の問題としてダイリップ汚れの問題がある。有機表面処理あるいは蛍光剤との併用がなくとも酸化チタン顔料を高濃度にポリエチレン中に含有させること自体ダイリップ汚れ発生の原因となり、操業上大きな問題である。

このような問題を解決する方法として特公昭59-14734号には200℃ $1000S^{-1}$ で測定した樹脂組成物の物性値nが5以下にすることが開示されている。

しかしこの方法に従い物性値nを5以下にすると樹脂被覆紙製造時に冷却ロールと樹脂面の剥離が不完全になりやすく、特に高速で加工すると微細なアバタ状の傷が生じるという問題があった。

〔発明の目的〕

従って本発明の目的は、高い酸化チタン分散性で印画紙としての高鮮鋭度を保証し、高白度で、加工時に生ずる筋状の塗布厚み異状によるムラがなく、また、アバタ状の傷のない樹脂被覆紙型写真用支持体を提供することにある。

〔本発明の構成〕

本発明の目的は、紙を基質として、その両面をポリオレフィンで被覆した写真用支持体に於いて、画像が設けられる側に イ）蛍光剤、 ロ）有機表面処理酸化チタンを含むポリエチレン樹脂層を有し、且つ、その樹脂組成物の下記記載の方法で求めた物性値nが、200℃、剪断速度1000/sec の時4.0以下である写真用支持体によって達成できる。

本明細で言う物性値nの定義は以下の通りである。

直径(d)10mmのストックシリンダー部8と直径(D)1.5 mm のキャピラリー部9、及びそれ等を結ぶ連絡部が有り（第図－1図）、連絡部が円錐状で角θ（第図－2図）が45℃であるキャピラリーレオメーターを用い、これ等の部分を一定温度に保ち、ストックシリンダー8に樹脂組成物を充填する。降下梁1を一定速度で降下することにより、ロードセル2、プランジャー3、ストックシリンダー内壁に密着するスペーサー4を介し、樹脂組成物に圧力を加え、キャピラリー9により一定剪断速度で押し出し、その時に発生する抵抗力をロードセルで検出する。

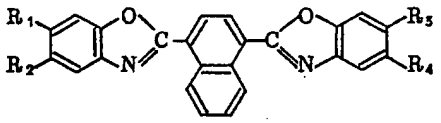
この測定をキャピラリー長(L)10mm、20mm、30mmの三種のキャピラリーについて行い、得られた測定値をL/Dに対してプロットし（図－3）、それ等を結ぶ最小二乗法で求めた直線とL/D軸との交点から原点までの間隔をL/D 単位で示す値を物性値nとする。

物性値nは以上述べたような物性値ではあるが、物性値nについては、「JOUNAL OF APPLIED PHYSICS：Vol 28，№5：1957年5月号：624～627頁」に記載されている。

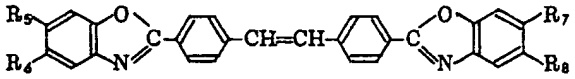
本発明者等は鋭意検討の結果、 イ）蛍光剤、ロ）有機表面処理酸化チタンを含むポリエチレン樹脂組成物であり、且つ、200℃、剪断速度1000/secで測定したその物性値nは4.0以下の樹脂組成物を基紙の表側に溶融押出塗工した写真用支持体が、酸化チタン顔料の分散性即ち印画紙とした場合の鮮鋭度に優れ、高白度で、筋状の塗布量ムラの発生もなく、またアバタ状の傷の発生のないことを見出したものである。

本発明の構成の個々の要素については既に公知であり、その組み合わせによる夫々の効果についてはある程度予測はつくものの、夫々の技術の本来の目的以外の項目への影響の程度については全く不明であった。またアバタ状の傷への効果については本発明者等の検討で始めて明らかになったものである。

本発明に用いられる蛍光剤としては一般式〔I〕あるいは〔II〕の蛍光剤が好ましく用いられる。



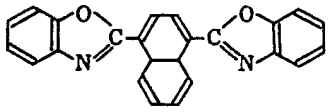
……〔I〕



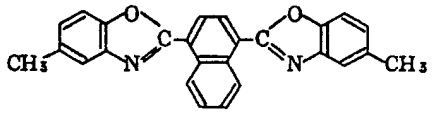
…〔II〕

（式中、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7およびR_8は夫々水素原子または有機残基を表わす。）

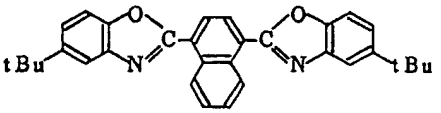
具体的には



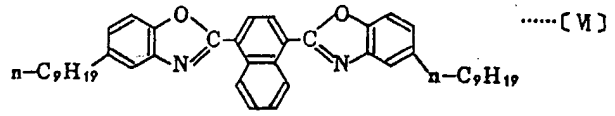
……〔III〕



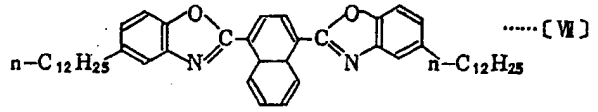
……〔IV〕



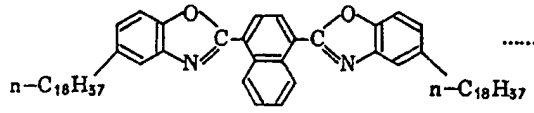
……〔V〕



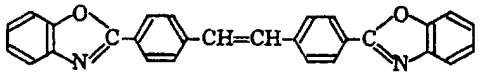
……〔VI〕



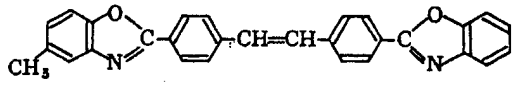
……〔VII〕



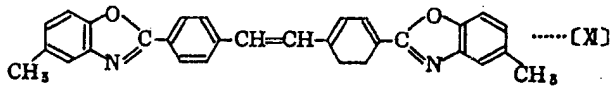
……〔VIII〕



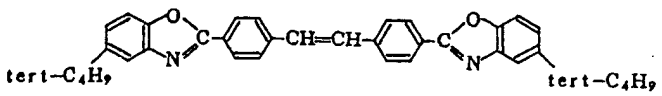
……〔IX〕



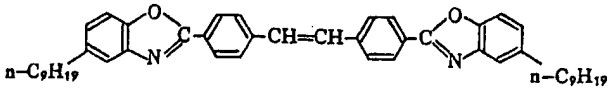
……〔X〕



……〔XI〕



……〔XII〕



……〔XIII〕

これらの蛍光剤の樹脂組成物中への含有量としては、白さ、樹脂の加工性、耐熱性、耐ブリードアウト性、耐候性など総合的な点から、0.1㎎/㎡～50㎎/㎡の範囲であり、特に好ましくは0.5㎎/㎡～10㎎/㎡の範囲である。

また、本発明における蛍光剤を樹脂組成物中に含有せしめる方法としては、酸化チタン顔料のマスターバッチまたはコンパウンドを製造する際に、蛍光剤も含有させて酸化チタン顔料、蛍光剤、ポリオレフィン樹脂、分散剤、例えば脂肪酸金属塩とから成るマスターバッチまたはコンパウンドを作成して、樹脂組成物中に含有せしめることができる。また、主たるポリオレフィン樹脂よりも低い軟化点を有し、常温で固体の低分子量ポリオレフィンあるいは／及び分散剤、例えば、脂肪酸金属塩と予備混合した蛍光剤を主たるポリオレフィンに分散させた蛍光剤のマスターバッチを作成して、樹脂組成物中に含有せしめることができる。

本発明に用いられる有機表面処理酸化チタンとしては、アルカノールアミン処理酸化チタン、低分子量多価アルコール処理酸化チタン等が好ましく用いられる。

具体的にはエタノールアミン、ブタノールアミン、ジエタノールアミン、N－メチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N－ジブチルプロパノールアミン等のアルカノールアミン類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3－ジヒドロキシブタン、1,4－ジヒドロキシブタン、ペンタメチレングリコール、2,5－ジヒドロキシヘキサン、2,4－ジヒドロキシ－2－メチルペンタン、ヘプタメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2,4－ジヒドロキシ－3－ヒドロキシメチルペンタン、1,2,6－ヘキサントリオール、2,2－ビス（ヒドロキシメチル）－3－ブタノール、ペンタエリスリトール等の2～4価の低分子量アルコール類で表面処理された酸化チタンが挙げられる。

その処理量としては、アルカノールアミン類であれば、0.1～5重量％、低分子量多価アルコール類であれば0.1～1.5重量％の範囲が好ましい。

酸化チタンの結晶型としてはアナターゼ型でもルチル型でもさしつかえないが、印画紙とした時の鮮鋭度を考えればルチル型がより好ましい。

また、樹脂組成物中の酸化チタン顔料の含有量は、5重量％以下であると写真用支持体としてシャープネス、解像力が低下して問題であり、40重量％を越えると流動性が低下して好ましくなく、7～30重量％の範囲が好ましく、9～25重量％の範囲が特に好ましい。酸化チタン顔料を写真用支持体の樹脂組成物中に含有せしめる方法とし

ては、予め二酸化チタンをポリオレフィン中に一定濃度に含有させた所謂マスターバッチを作成し、それらを希釈樹脂で所望の割合に希釈混合して使用するか、或いは二酸化チタン顔料をポリオレフィン中に最初から所望の組成比だけ含有させた所謂コンパウンドを作成して使用するのが通常である。これらマスターバッチ、コンパウンドを作成するには通常、バンバリーミキサー、ニーダー、混練用押出機、二本ロール練り機、三本ロール練り機等が用いられるが、バンバリーミキサー及び混練用押出機が有利に用いられる。又、これら各種混練機を二種以上組合せて使用してもよい。

マスターバッチ製造法の具体例としては、例えば特開昭６０－１１８４１号、特開昭６０－７５８３２号、特開昭６０－１８１１３１号等な記載もしくは例示の方法をあげることができる。

本発明の実施に於いて２００℃ 剪断速度1000／secで樹脂組成物の物性値nの値を４以下にする方法としては、単独の樹脂の該物性値nが４以下である樹脂の組み合わせを探索することにより比較的容易に見つけることが出来る。

本発明の実施に用いられる原紙を構成するパルプとしては、特開昭５８－３７６４２号、特開昭６０－６７９４０号、特開昭６０－６９６４９号、特開昭６１－３５４４２号等に記載もしくは例示してあるような適切に選択された天然パルプを用いるのが有利であるが、必要に応じて天然パルプ以外の合成パルプ、合成繊維を用いてもよい。天然パルプは塩素、次亜塩素酸塩、二酸化塩素漂白の通常の漂白処理並びにアルカリ抽出もしくはアルカリ処理および必要に応じて過酸化水素、酸素などによる酸化漂白処理など、およびそれらの組み合わせ処理を施した針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプが有利に用いられ、また、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプなどの各種のものを用いることができる。

本発明の実施に用いられる原紙中には、紙料スラリー調製時に各種のサイズ剤、高分子化合物、添加物を含有せしめることができる。

本発明の実施に用いられる原紙に有利に含有せしめられるサイズ剤としては、脂肪酸金属塩あるいは／及び脂肪酸、アルキルケテンダイマー、アルケニルまたはアルキルコハク酸無水物、特開昭５４－１４７２１１号に記載のエポキシ化高級脂肪酸アミド、特開昭５６－１０９３４３号に記載の有機フルオロ化合物があげられる。

本発明の実施に用いられる原紙に有利に含有せしめられるサイズ剤としては、塩化アルミニウム、硫酸バン土、ポリ塩化アルミニウム等の水溶性アルミニウム塩でパルプに定着される態様での脂肪酸金属塩あるいは／および脂肪酸、水溶性アルミニウム塩を用いるか、あるいは用いないでパルプに定着される態様でのアルキルケテンダイマーあるいはアルキルケテンダイマーとエポキシ化高級脂肪酸アミドとの組み合わせサイズ剤等をあげることができる。脂肪酸金属塩あるいは／および脂肪酸としてはその炭素数が１２～２２のものが好ましく、その添加量は対パルプの絶乾重量当り0.５～4.0重量％の範囲が好ましい。また、必要に応じて添加される水溶性アルミニウム塩の添加量はサイズ剤に対して固形重量基準で１／２０～４／１の範囲が、特に１／１０～１／１の範囲が好ましい。また、アルキルケテンダイマーとしては、アルキル基の炭素数が８～３０、好ましくは１２～１８のものがよい。アルキルケテンダイマーは通常、その乳化物として市販されており、具体例としては、ディックハーキュレス㈱製のアコーペル３６０ＸＣなどがある。その添加量としてはアルキルケテンダイマー分として対パルプ絶乾重量当り0.2～4.0重量％の範囲が好ましい。

本発明の実施に用いられる原紙に紙料スラリー調製時に有利に含有せしめられる高分子化合物として陽イオン性湿潤紙力増強剤、カチオン性、アニオン性あるいは両性紙力増強剤があげられる。陽イオン性湿潤紙力増強剤としては、ポリアミンポリアミドエピクロルヒドリン樹脂が好ましく、その添加量はパルプ乾燥重量に対して、0.０５～4.0重量％の範囲が、特に0.１５～1.5重量％の範囲が好ましい。その具体例としては、ディック

・ハーキュレス㈱製のカイメン５５７Ｈ、カイメンＳ－２５、エピノックスＰ－１３０などがある。

また、カチオン性、アニオン性あるいは両性紙力増強剤としては、特公昭６０－１７１０３号に記載もしくは例示のカチオン化澱粉、特願昭６２－４９６９９号に記載もしくは例示のカチオン性ポリビニルアルコール、特開昭５７－１８５４３２号、特開昭５７－１９７５３９号に記載もしくは例示のカチオン性ポリアクリルアミド、特公昭６２－２３１１９号、特公昭６２－３１１１８号に記載もしくは例示のアニオン性ポリアクリルアミド、特公昭６１－３７６１３号、特開昭５９－３１９４９号に記載もしくは例示の両性ポリアクリルアミド、特開昭５９－１２５７３１号に記載もしくは例示の植物性ガラクトマンナンなどをあげることができる。それらの添加量はパルプ乾燥重量に対して、0.０５～８重量％の範囲が、特に0.１５～４重量％の範囲が好ましい。

また、本発明の実施に用いられる原紙中には、紙料スラリー調製時に各種の添加剤を含有せしめることができる。填料として、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、酸化チタンなど、ｐＨ調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダなど、着色顔料、着色染料、蛍光増白剤として、特開昭５４－１４７０３３号、特願昭６２－３７５５５号、特願昭６３－９６５１６号に記載もしくは例示のものなどを適宜組み合わせて含有せしめることができる。

本発明の実施に用いられる原紙中には、各種の水溶性ポリマー、帯電防止剤、添加剤をスプレーあるいはタブサイズプレスによって含有せしめることができる。水溶性ポリマーとして、特願昭６３－９６５１６号に記載もしくは例示の澱粉系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、ゼラチン系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー、セルローズ系ポリマーなど、帯電防止剤として、特願昭６３－９６５１６号に記載もしくは例示の塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩、塩化カルシウム、塩化バリウム等のアルカリ土類金属塩、コロイド状シリカ等のコロイド状金属酸化物、特開昭５８－８２２４２号に記載もしくは例示の有機帯電防止剤など、ラテックス、エマルジョン類として、石油樹脂エマルジョン、スチレン－アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－アクリル酸－ブタジエン共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、スチレン－マレイン酸－アクリル酸エステル共重合体等のラテックス、顔料として、クレー、カオリン、タルク、硫酸バリウム、酸化チタンなど、ｐＨ調節剤として、塩酸、リン酸、クエン酸、苛性ソーダ、炭酸ソーダなど、そのほか前記した着色顔料、着色染料、蛍光増白剤などの添加剤を適宜組み合わせて含有せしめるのが有利である。

本発明の実施に用いられる原紙の抄造には、長網抄紙機、丸網抄紙機など通常用いられる抄紙機が用いられるが、特開昭５８－３７６４２号、特開昭６１－２６０２４０号、特開昭６１－２８４７６２号に記載もしくは例示してあるような適切な抄紙方法を採用するのが有利である。また、原紙の厚味に関しては特に制限はないが、原紙を抄造後、特開昭５８－３７６４２号、特開昭６０－１２６３９７号に記載もしくは例示してあるように原紙をカレンダー処理したものが好ましく、その坪量は４０g/m²～２５０g/m²のものが好ましい。

本発明の実施に用いられるポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン－プロピレン共重合体などのオレフィンの２つ以上から成る共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度および溶融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。また、樹脂が多層構成の場合、最外層の樹脂として、例えばメルトインデックス（以下ＭＩと略す）５～２０のもの、下層の樹脂として、例えば２～１０のものを使用するなど別の性質の樹脂を使用することもできる。

本発明における写真用支持体の画像が形成される側の樹脂層中には、二酸化チタン顔料が７～３０重量％含有せしめられるが、多層構成の樹脂被

覆紙の場合、下層の樹脂層中には二酸化チタン顔料を含有させても含有させなくても良い。また、ポリオレフィン樹脂中には、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、オクチル酸ジルコニウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸金属塩、テトラキス〔メチレン－3（3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、2,6－ジ－tert－ブチル－4－メチルフェノールなどの酸化防止剤、コバルトブルー、紺青、群青、セルリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン328（以上チバ・ガイギー社の商品名）などの紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

本発明により製造される写真用支持体は、走行する原紙上に加熱溶融したポリオレフィン樹脂を流延するいわゆる押出コーティング法によって製造され、その両面が樹脂により被覆される。その際、多層構成の場合、写真用支持体の表側の最外樹脂層と内側の樹脂層とが逐次、好ましくは連続的に、押出コーティングされる、いわゆるタンデムエクストルージョンシステムまたは最外樹脂層と内側の樹脂層とが多層同時に押出コーティングされる、いわゆるコーエクストルージョンコーティングシステムを用いるのが好ましい。また、ポリオレフィン樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すのが好ましい。写真用支持体の乳剤側表面は光沢面または印画紙にした場合に印画紙の表面の光沢に影響を与えない程度の特開昭55－26507号に記載の微粗面あるいはマット面、絹目面等を有し、裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じ表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。更に、活性化処理後、特開昭61－84643号に記載のような下引き処理をすることができる。また、樹脂被覆紙の表裏の樹脂層の厚さとしては、特に制限はないが、一般に10μ～50μ程度の厚さに押出コーティングしたものが有利である。

本発明における写真用支持体には帯電防止、カール防止等のために、各種のバックコート層を塗設することができる。また、バックコート層には、特公昭52－18020号、特公昭57－9059号、特公昭57－53940号、特公昭58－56859号、特開昭59－214849号、特開昭58－184144号等に記載もしくは例示の無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせて含有せしめることができる。

本発明における写真用支持体は、各種の写真構成層が塗設されてカラー写真印画紙用、白黒写真印画紙用、写植印画紙用、複写印画紙用、反転写真材料用、銀塩拡散転写法ネガ及びポジ用、印刷材料用等各種の用途に用いることができる。例えば、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀乳剤層を設けることができる。ハロゲン化銀写真乳剤層にカラーカプラーを含有せしめて、多層ハロゲン化銀構成層を設けることができる。また、物理現像核を含有せしめて、銀塩拡散転写受像層を設けることができる。それらの写真構成層の結合剤としては、通常のゼラチンの他に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、多糖類の硫酸エステル化合物などの親水性高分子物質を用いることができる。また、上記の写真構成層には各種の添加剤を含有せしめることができる。例えば、増感色素として、シアニン色素、メロシアニン色素など、化学増感剤として、水溶性金化合物、イオウ化合物など、カブリ防止剤もしくは安定剤として、ヒドロキシートリアゾロピリミジン化合物、メルカプト－複素環化合物など、硬膜剤として、ホルマリン、ビニルスルフォン化合物、アジリジン化合物など、塗布助剤として、ベンゼンスルフォン酸塩、スルホコハク酸エステル塩な

ど、汚染防止剤として、ジアルキルハイドロキノン化合物など、そのほか蛍光増白剤、鮮鋭度向上色素、帯電防止剤、pH調節剤、カブらせ剤、更にハロゲン化銀の生成・分散時に水溶性イリジウム、水溶性ロジウム化合物などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真材料は、その写真材料に合わせて「写真感光材料と取扱法」（共立出版、宮本五郎著、写真技術講座２）に記載されているような露光、現像、停止、定着、漂白、安定などなどの処理が行われるが、特に発色現像後一浴漂白定着処理を行う多層ハロゲン化銀カラー写真材料は、ＣＤ－Ⅲ、ＣＤ－Ⅳ（以上２種の化合物はコダック社の商品名）、ドロキシクロム（メイアンドベーカー社商品名）、などいかなる主薬のカラー現像液でも処理することができる。かかる主薬を含む現像液にベンジルアルコール、タリウム塩、フェニドンなどの現像促進剤を含有させてもよい。また、ベンジルアルコールを実質的に含まない現像液で処理することもできる。

〔実施例〕

次に本発明を更に具体的に説明するために、実施例を述べる。

実施例１

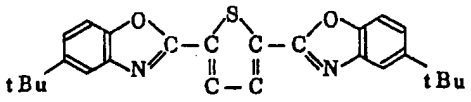
広葉樹漂白クラフトパルプ５０重量部と針葉樹サルファイトパルプ５０重量部の混合紙料をカナディアン・スタンダード・フリーネス３１０mlに叩解し、更に１００重量部に対して、カチオン化澱粉３重量部、アニオン化ポリアクリルアミド0.２重量部、アルキルケテンダイマー乳化物（ケテンダイマー分として）0.4重量部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂0.4重量部を添加し、坪量１６０g/m²の紙を抄造した。得られた湿紙を１１０℃で乾燥し、引き続きカルボキシ変性ポリビニルアルコール３重量部、蛍光増白剤0.０５重量部、青色染料0.００２重量部、クエン酸0.2重量部及び水９７重量部から成る含浸液を２５g/m²含浸させ、１１０℃の熱風で乾燥し、更に線圧９０Kg/cmでカレンダー処理した後、その両面をコロナ放電処理して、写真用樹脂被覆紙の基紙を製造した。

次に、基紙の裏面に高密度ポリエチレン（密度0.９６g/cm³、ＭＩ＝５）と低密度ポリエチレン（密度0.９２g/cm³、ＭＩ＝５）の１：１混合物を樹脂温３３０℃で溶融押出し塗工機を用いて３０μmの厚さにコーティングした。次いで基紙の表面に第１表記載の樹脂組成物を夫々よく混合した後、押出口径６５mmのスクリュー式押出機と７５０mm巾のTダイを有する溶融押出機を用いて樹脂温度３２０℃で３０μmの厚さに塗工し、酸化チタン顔料等を含む写真用支持体を夫々製造した。その際、酸化チタン顔料等を含む表面樹脂層は平坦なグロッシー面に、裏樹脂層は紙の如きマット面に加工した。この時、表樹脂表面にアバタ状傷の生じない上限被覆速度を各樹脂組成毎に記録した。又、被覆速度１２０m/分条件で各樹脂組成物溶融押出開始から２時間後に於けるダイリップ汚れの個数を記録した。

なお表中の数値は重量部を表わす。

第１表

区	マスターバッチ			希釈樹脂	n値
①	㊟1 24	㊟2 6	—	㊟14 70	4.92
②	㊟1 20	㊟2 10	—	㊟14 70	4.93
③	㊟1 30	—	注9 （コバルトブルー＋3） 2	注14 68	4.98
④	㊟1 30	—	㊟10 （クロモフタルブルー） 2	㊟14 68	4.88
⑤	㊟1 24	㊟2 6	㊟11 （構造式Ⅳの蛍光剤） 5	㊟14 65	4.80
⑥	㊟1 24	㊟2 6	㊟12 （構造式Ⅲの蛍光剤） 10	㊟14 60	5.01
⑦	㊟3 24	㊟4 6	—	㊟14 70	4.65
⑧	㊟5 24	㊟6 6	—	㊟15 70	3.35
⑨	㊟5 24	㊟6 6	㊟13 （構造式Ⅲの蛍光剤） 10	㊟15 60	3.11
⑩	㊟7 24	㊟8 6	—	㊟15 70	3.23
⑪	㊟3 24	㊟4 6	㊟12 （構造式Ⅲの蛍光剤） 10	㊟14 60	4.70
⑫	㊟7 24	㊟8 6	㊟13 （構造式Ⅲの蛍光剤） 10	㊟15 60	3.20


……〔XIV〕

㊟1：含水アルミナ表面被覆率対酸化チタン0.5重量％（Al_2O_3として）のルチル型酸化チタン50重量部、密度0.9189/cm³、MI 8 の低密度ポリエチレン50重量部からなるマスターバッチ。

㊟2：含水アルミナ表面被覆率対酸化チタン0.5重量％（Al_2O_3として）のルチル型酸化チタン50重量部、群青1.25重量部、密度0.9189/cm³、MI 8の低密度ポリエチレン48.75重量部からなるマスターバッチ。

㊟3：含水アルミナ表面被覆率対酸化チタン0.5重量％（Al_2O_3として）、トリエタノール表面被覆率対酸化チタン0.5重量％のルチル型酸化チタン50重量部、密度0.9189/cm³、MI 8の低密度ポリエチレン50重量部からなるマスターバッチ。

㊟4：含水アルミナ表面被覆率対酸化チタン0.5重量％（Al_2O_3として）、トリエタノールアミン表面被覆率対酸化チタン0.5重量％のルチル型酸化チタン50重量部、群青1.25重量部、密度0.9189/cm³、MI 8の低密度ポリエチレン48.75重量部からなるマスターバッチ。

㊟5：含水アルミナ表面被覆率対酸化チタン0.5重量％（Al_2O_3として）のルチル型酸化チタン50重量部、密度0.9189/cm³、MI 9の低密度ポリエチレン50重量部からなるマスターバッチ。

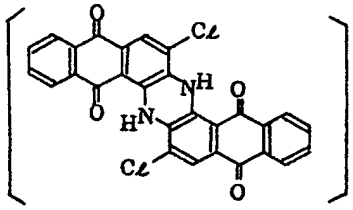
㊟6：含水アルミナ表面被覆率対酸化チタン0.5重量％（Al_2O_3として）のルチル型酸化チタン50重量部、群青1.25重量部、密度0.9189/cm³、MI 9の低密度ポリエチレン48.75重量部からなるマスターバッチ。

㊟7：含水アルミナ表面被覆率対酸化チタン0.5重量％（Al_2O_3として）、トリエタノールアミン表面被覆率対酸化チタン0.5重量％のルチル型酸化チタン50重量部、密度0.9189/cm³、MI 9の低密度ポリエチレン50重量部からなるマスターバッチ。

㊟8：含水アルミナ表面被覆率対酸化チタン0.5重量％（Al_2O_3として）、トリエタノールアミン表面被覆率対酸化チタン0.5重量％のルチル型酸化チタン50重量部、群青1.25重量部、密度0.9189/cm³、MI 9の低密度ポリエチレン48.75重量部からなるマスターバッチ。

㊟9：The Shepard Color Company 製コバルトブルー#3を10重量部、密度0.9189/cm³、MI 8の低密度ポリエチレン90重量部からなるマスターバッチ。

㊟10：クロモフタルブルーA3R（チバ・ガイギー社製）



0.1重量部、低分子量ポリエチレン0.1重量部、密度0.9189/cm³、MI 8の低密度ポリエチレン99.8重量部からなるマスターバッチ。

㊟11：構造式〔XIV〕の蛍光剤2重量部、密度0.9189/cm³、MI 8の低密度ポリエチレン98重量部からなるマスターバッチ。

㊟12：構造式〔Ⅲ〕の蛍光剤0.2重量部、低分子量ポリエチレン0.2重量部、密度0.9189/cm³、MI 8の低密度ポリエチレン99.6重量部からなるマスターバッチ。

㊟13：構造式〔Ⅲ〕の蛍光剤0.2重量部、低分子量ポリエチレン0.2重量部、密度0.9189/cm³、MI 9の低密度ポリエチレン99.6重量部からなるマスターバッチ。

㊟14：密度0.9189/cm³、MI 8の低密度ポリエチレン。

㊟15：密度0.9189/cm³、MI 9の低密度ポリエチレン。

得られた写真用支持体夫々の一部は白黒印画紙に仕上げた。残りの一部は前記白黒印画紙に含まれるのと同量のゼラチンを塗布した。

増白効果評価法：ゼラチンを塗布したサンプルの色調を評価した。評価規準は白い→○、やや黄色い→△、黄色い→×

鮮鋭度の評価法：白黒印画紙に解像力測定用密線チャートを焼き付け、密線プリント画像の濃度差をユニオン光学㈱製マイクロフォトメーターで測定し、以下の式で表わされる値を解像力とした。

解像力(%)＝(5本/mmのコントラスト比 / 0.5本/mmのコントラスト比)×100

ここで、

$$\text{コントラスト比}=\frac{\text{密線プリント画像の最高濃度}-\text{同最低濃度}}{\text{密線プリント画像の最高濃度}-\text{同最低濃度}}$$

結果を第2表に示す。

第2表

試料No.	解像力 (%)	白度		ダイリップ汚れ本数	上限被覆速度 m/分
			備考		
①	60	×		25	80
②	61	△	明度低い	55	80
③	60	△	明度やや低い	45	80
④	60	△	明度やや低い	27	80
⑤	59	○	冴えた白	30	85
⑥	59	○	冴えた白	33	85
⑦	68	×		38	85
⑧	60	×		5	60
⑨	61	○	冴えた白	7	75
⑩	70	×		8	75
⑪	69	○	冴えた白	40	90
⑫	70	○	冴えた白	8	80

第2表で解るように蛍光剤、有機表面処理酸化チタンを含む試料(⑤、⑥、⑦、⑪)は標準試料(①)に比べてリップ汚れが増加している。一方物性値αが4以下である試料(⑧、⑨、⑩)は上限被覆速度が下っている。それに対して本発明の試料である⑫のみが高速で製造してもアバタ状の傷もなくリップ汚れに起因するスジの発生も少く、白く、解像力も高い。

実施例2

実施例1の試料⑫の酸化チタンの有機表面処理を第3表記載の表面処理にする以外は同様にして第3表の結果を得た。

第3表

試料No.	有機表面処理の種類と量	解像力 (%)	ダイリップ汚れ本数	上限被覆速度 m/分
	トリエタノールアミン処理			
⑬	対酸化チタン0.05重量%	61	6	75
⑭	0.5重量%	69	8	80
⑮	2.0重量%	71	12	80
⑯	7.0重量%	70	45	85
	トリメチロールプロパン処理			
⑰	対酸化チタン0.05重量%	59	5	70
⑱	0.5重量%	72	9	80
⑲	1.0重量%	73	12	80
⑳	2.0重量%	71	23	80

有機表面処理量が少ないと効果がなく、多すぎるとダイリップ汚れが増加することが解る。

実施例3

実施例1の試料⑫の酸化チタン総含有量を第4表記載の量にする以外は実施例1と同様にして第4表の結果を得た。

第4表

試料No.	全配合中の酸化チタンの量	白度	解像力(%)	ダイリップ汚れ本数	上限被覆速度 m/分
㉑	8重量%	○	34	2	80
㉒	10重量%	○	50	3	80
㉓	25重量%	○	82	12	80
㉔	30重量%	△	83	40	80

酸化チタン含有量が少ないと解像力が不足し、多過ぎると、ダイリップ汚れが増加することが解かる。

実施例4

実施例1の第1表に替えて第5表にする以外は同様に実施して第6表の結果を得た。

第5表

No.	マスターバッチ			希釈樹脂		n値
	㊟16	㊟17	蛍光剤	㊟20	㊟21	
㉕	20	6	㊟18のMB 0.5	15	58.5	3.35
㉖	20	6	〃 1	15	58	3.32
㉗	20	6	〃 3	15	56	3.30
㉘	20	6	〃 10	15	49	3.22
㉙	20	6	〃 15	15	44	3.18
㉚	20	6	〃 20	15	39	3.11
㉛	20	6	㊟19のMB 0.5	15	58.5	3.36
㉜	20	6	〃 1	15	58	3.32
㉝	20	6	〃 3	15	56	3.31
㉞	20	6	〃 10	15	49	3.21
㉟	20	6	〃 15	15	44	3.19
㊱	20	6	〃 20	15	39	3.15

㊟16：含水アルミナ表面被覆率対酸化チタン0.5重量%（Al_2O_3として）、トリエタノールアミン表面被覆率対酸化チタン0.5重量%のルチル型酸化チタン50重量部、ステアリン酸亜鉛2.5重量部、密度0.918g/cm³、MI9の低密度ポリエチレン47.5重量部からなるマスターバッチ。

㊟17：含水アルミナ表面被覆率対酸化チタン0.5重量%（Al_2O_3として）、トリエタノールアミン表面被覆率対酸化チタン0.5重量%のルチル型酸化チタン50重量部、群青1.25重量部、ステアリン酸亜鉛2.5重量部、密度0.918g/cm³、MI9の低密度ポリエチレン46.25重量部からなるマスターバッチ。

㊟18：構造式〔Ⅳ〕の蛍光剤0.2重量部、低分子量ポリエチレン0.2重量部、密度0.918g/cm³、MI9の低密度ポリエチレン99.6重量部からなるマスターバッチ。

㊟19：構造式〔Ⅵ〕の蛍光剤0.2重量部、低分子量ポリエチレン0.2重量部、密度0.918g/cm³、MI9の低密度ポリエチレンからなるマスターバッチ。

注20：密度0.960g/cm³、MI7の高密度ポリエチレン。

注21：密度0.918g/cm³、MI9の低密度ポリエチレン。

第6表

試料No.	蛍光剤 mg/m²	白度	ダイリップ汚れ本数	上限被覆速度 m/分
㉕	0.3	×～△	2	100
㉖	0.6	△	3	110
㉗	1.8	△～○	3	120
㉘	6	○	4	125
㉙	9	◎	5	125
㉚	12	◎	6	125
㉛	0.3	×～△	2	100
㉜	0.6	△	2	105
㉝	1.8	△～○	4	120
㉞	6	○	5	120
㉟	9	◎	5	125
㊱	12	◎	7	125

蛍光剤の使用量が少ないと白度向上効果が少なく多過ぎると白度向上効果は飽和してしまい、ダイリップ汚れも増加する傾向に有ることがわかる。

実施例5

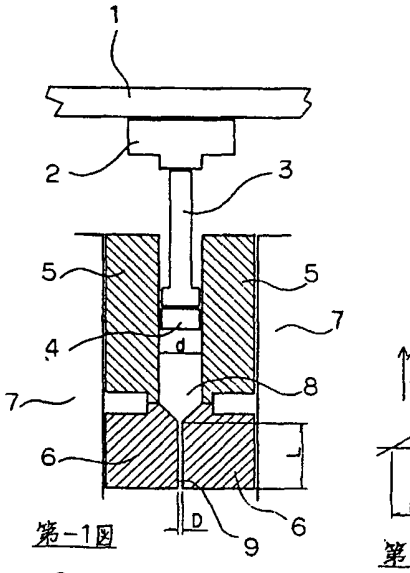
実施例4の酸化チタンが含水アルミナ被覆されていない以外は全く同様に実施して同様の結果を得た。

〔発明の効果〕

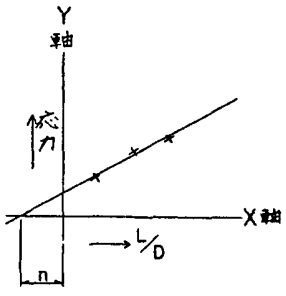
本発明を実施すると、高い酸化チタン分散性で高鮮鋭度、高白度で筋状の厚み異常が無く、アバタ状の傷の無い写真用支持体が得られる。

4.〃図面の簡単な説明〃

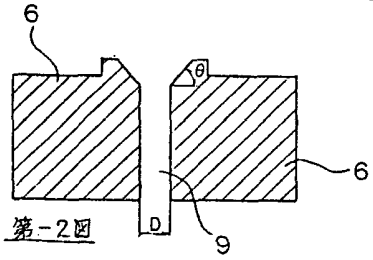
第1図はキャピラリーレオメーター概要の断面図。第2図はキャピラリー部分の断面図。第3図は測定値をプロットしたグラフ。図中1は降下架、2はロードセル、3はプランジャー、4はスペーサー、5はシリンダーブロック、6はキャピラリーブロック、7は恒温槽、8はストックシリンダー、9はキャピラリー。8のシリンダー直径dは10mm、9のキャピラリー直径Dは1.5mm、キャピラリーの長さLは10mm、20mm、30mmの三種、第2図の角θは45度。第3図のY軸は応力、X軸はL/D。



第-1図



第-3図



第-2図

手続補正書 (自発)

平成 1年 8月16日

特許庁長官殿

01-202412

1. 事件の表示 平成1年8月3日付出願

2. 発明の名称

写真用支持体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号

名称 (598) 三菱製紙株式会社

代表者 中島英育

連絡先 〒125 東京都葛飾区東金町一丁目4番1号
三菱製紙株式会社 特許部
☎ (600) 2481

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

（1）明細書、第３９頁１０行目、コントラスト
比の式の分母において、
「濃度－同最低」を
『濃度＋同最低』に補正する。